Rotationsanalyse im Bandenspektrum von Bormonobromid (BBr)

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

Ernst Rosenthaler

aus Rheinfelden (Aargau) und Basel

BASEL
Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie., A. G.
1940

Rotationsanalyse im Bandenspektrum von Bormonobromid (BBr)

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

Ernst Rosenthaler

aus Rheinfelden (Aargau) und Basel

BASEL
Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie., A. G.
1940

Genehmigt von der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät auf Antrag der Herren Professor Dr. A. Hagenbach und Privatdozent Dr. E. Miescher.

Basel, den 27. Juni 1940.

Prof. Dr. M. Reinhard
Dekan i. V.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Sonderabdruck aus Helvetica Physica Acta, XIII. Jahrgang, Nr. 5, 1940.

Rotationsanalyse im Bandenspektrum von Bormonobromid (BBr)

von **E. Rosenthaler.**

Inhalt. Es wird das Bandensystem des Moleküls BBr bei $\lambda\lambda$ 3100 – 2850 Å.E. aus einer Entladung in Bortribromiddampf am 6 m-Gitter in grosser Dispersion (1,33 Å.E./mm) aufgenommen.

Hauptgegenstand der Arbeit ist die Untersuchung der Rotationsstruktur dieser Banden, welche zufolge verschiedener Umstände (4-fache Isotopieaufspaltung, Umklappen der Abschattierung in einzelnen Bandengruppen, Auftreten mehrerer Kanten in einzelnen Zweigen) nur teilweise aufgelöst ist. Für die exakte Quantenzahlnumerierung in *P*-, *Q*- und *R*-Zweig der 0,0-Bande wird eine Methode entwickelt, welche in der Verwendung einer Art verallgemeinerter Kombinationsdifferenzen beruht.

Die Rotationskonstanten werden nach bekanntem graphischem Verfahren aus den Kombinationsdifferenzen ermittelt:

$$^1\Pi\colon\ B_0' = 0{,}496\ \mathrm{cm}^{-1};\quad D_0' = -1{,}30\cdot10^{-6}\ \mathrm{cm}^{-1};$$
$$^1\Sigma\colon\ B_0'' = 0{,}488\ \mathrm{cm}^{-1};\quad D_0'' = -1{,}0\cdot10^{-6}\ \mathrm{cm}^{-1}.$$

Die Kernabstände berechnen sich daraus zu $r_0' = 1{,}87$ Å.E. und $r_0'' = 1{,}89$ Å.E.

Ferner werden die auf verschiedene Arten erhaltenen Kernabstände der chemisch ähnlichen Halogenide der Metalle der 3. Gruppe des periodischen Systems und ebenso der Rotationsisotopieeffekt diskutiert.

Die nach Birge-Sponer extrapolierten Dissoziationsenergien **D′** und **D″** bestätigen die von Miescher vorgenommene Zuordnung der Dissoziationsprodukte (Grundzustand ⟶ unangeregte Atome).

§ 1. Einleitung.

Im Laufe der letzten Jahre hat die Zahl der erforschten Spektren von zweiatomigen Metallhalogeniden wesentlich zugenommen, doch handelt es sich in der Mehrzahl der Fälle nur um Schwingungsanalysen, da meist eine für Rotationsstrukturanalysen genügende Auflösung der Banden in Linien auch mit Spektralapparaten grosser Dispersion nicht zu erreichen war. In vielen Fällen lassen sich jedoch schon aus dem Aussehen der unaufgelösten Banden (Kantenbildung und Abschattierung) Schlüsse qualitativer vergleichender Natur über die Rotationskonstanten der betreffenden Moleküle ziehen. Dies ist besonders bei gewissen Spektren dieser Halogenidgruppe der Fall, nämlich bei den meisten Bandensystemen der Halogenide der Elemente B, Al, Ga, In, Tl in der 3. Gruppe des periodischen Systems, die eine besonders

auffällige und ungewohnte Bandenstruktur aufweisen (Umklappen der Abschattierung in Bandengruppen und in Einzelbanden (Miescher und Wehrli[1])).

Es erscheint deshalb wünschenswert, gerade die nur qualitativen, vergleichenden Aussagen über diese speziellen Bandenspektren durch eine eigentliche Feinstrukturanalyse mit Ausmessung der einzelnen Rotationslinien zu ergänzen, um vor allem über die wichtigen Kernabstände genaueren Aufschluss zu erhalten. Dies ist aber von vornherein nur bei Molekülen mit kleinem Trägheitsmoment möglich. So liegen bereits Rotationslinienmessungen an BF und AlCl vor[2]).

Die Borhalogenide erscheinen als besonders günstig, weil sie mindestens ein leichtes Atom (B^{10} oder B^{11}) enthalten. Aus Miescher's Prismenspektrogrammen und Aufnahmen am 3 m-Gitter von Spektren dieser Gruppe BX (X = Halogen) geht hervor, dass das BBr-Spektrum und darin die besonders intensive 0,0-Bande am geeignetsten sein dürfte[3]).

Gegenstand der vorliegenden Arbeit bilden deshalb Neuaufnahmen grosser Dispersion (6 m-Gitter), Ausmessung und eingehende Diskussion dieser BBr-Banden[4]).

§ 2. Experimentelles.

Ein einfaches kleines Entladungsgefäss von H-förmiger Gestalt aus Pyrex mit Elektroden aus Nickelblech (Länge 6 cm, Durchmesser 2,5 cm) und einer 3 cm langen Kapillaren von 2 mm innerer Weite (*Fig. 1*) diente zur Erzeugung des BBr-Emissionsspektrums. Es war mit einem mit dem Pyrexgefäss verschmolzenen Quarzfenster *F* in Richtung der Kapillaren versehen.

Das flüssige BBr_3 wurde nach mehrmaligem Umdestillieren durch Kühlung des Ansatzes *A* am Entladungsgefäss mittels flüssiger Luft hineindestilliert. Die sorgfältige Entgasung der Apparatur erfolgte durch Bestreichen des Gefässes von aussen mit der Flamme eines Bunsenbrenners und durch Erhitzen der Elektroden vermittels einer durch das Gefäss geschickten Entladung, während gleichzeitig ausgepumpt wurde. Im Betriebe war das Entladungsrohr, das keinerlei Kittstellen besass, von der Vakuum-

[1]) M. Wehrli und E. Miescher: Helv. Phys. Acta **7**, 298 (1934) I. — E. Miescher und M. Wehrli: Helv. Phys. Acta **7**, 331 (1934) II. — E. Miescher: Helv. Phys. Acta **8**, 279 (1935) III. — E. Miescher: Helv. Phys. Acta **9**, 693 (1936) IV.

[2]) BF: F. W. Paul und H. P. Knauss: Phys. Rev. **54**, 1072 (1938). — AlCl: W. Holst: Zs. f. Phys. **89**, 40 (1934); **93**, 55 (1934).

[3]) E. Miescher: Arb. III.

[4]) E. Miescher und E. Rosenthaler: Nature **145**, 624 (1940).

pumpe abgetrennt. Passende Einstellung der Temperaturen an den Ansätzen A und B, die in Dewargefässe tauchten, welche zur Hälfte mit einer Kältemischung aus Kohlendioxydschnee und Aceton gefüllt waren, ermöglichte es, während der Expositionszeit einen Strom von BBr_3-Dampf durch die Entladung zu schicken. Das für die Entladung günstigste Druckgebiet von 4,5 mm bis 2,0 mm Hg entspricht einem Temperaturintervall von -25^0 bis -35^0 Celsius. Ein Transformator von 5000 Volt Sekundärspannung erzeugte die Entladung bei einer Stromstärke von ca. 0,1 Amp.

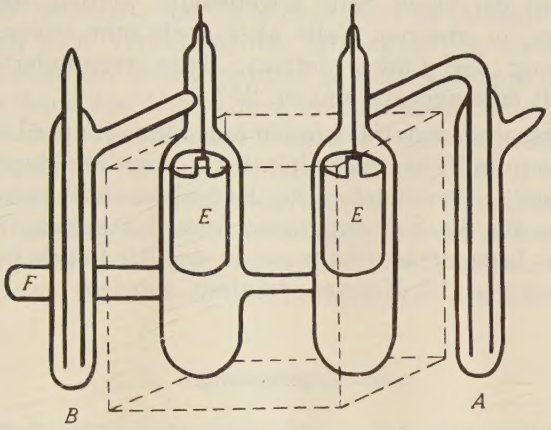

Fig. 1.
Entladungsgefäss aus Pyrex (schematische Skizze).
A und B = Kühlansätze E = Nickelelektroden F = Quarzfenster

Zwecks Kühlung des Entladungsrohres, speziell der beim Betrieb stark heiss werdenden Kapillare, tauchte das ganze Gefäss in fliessendes Wasser (gestrichelt gezeichnetes Gefäss).

Diese Arbeitsweise ergab eine viel grössere Lichtstärke als die Hochfrequenzentladung mit Aussenelektroden, wie sie Miescher benutzt hat. Die Nickelelektroden wurden wohl durch die in der Entladung entstehenden Zersetzungsprodukte (Br_2) etwas angegriffen; dieser Umstand wirkte sich aber gerade vorteilhaft aus, um diese Produkte fortlaufend zu binden. Jedenfalls blieb das Spektrum über Stunden bei geeignetem Betriebe völlig rein.

Spektrograph.

Die Aufnahmen wurden mit dem grossen Konkavgitter des Instituts gemacht. Gitter, Spalt und Kassette sind, nach Abney, auf einem Kreis mit dem Krümmungsradius des Gitters als Durchmesser angeordnet und erschütterungsfrei aufgestellt. Betreffend

Details dieser Anordnung sei auf die ausführliche Mitteilung von A. Hagenbach verwiesen[1]). Das Gitter von Wood besitzt auf einer geteilten Fläche von 7×14 cm rund 82600 Linien (15000 pro inch). Sein Krümmungsradius beträgt 638,2 cm. Die Dispersion in der zweiten Ordnung berechnet sich daraus zu 1,3266 Å.E./mm. Der aus der Auflösungskraft des Gitters errechnete Abstand zweier Linien, die gerade noch getrennt werden, wäre bei voller Ausnützung des Gitters in der zweiten Ordnung und bei $\lambda = 3000$ Å.E. etwa 0,02 Å.E.; das Gitter musste jedoch zu etwa $^1/_4$ auf der einen Seite abgeblendet werden, da sonst eine geringfügige, in unserem Falle aber doch sehr störend wirkende Verdoppelung der Linien auftrat. Dies verminderte die Auflösungskraft entsprechend um ca. 25%.

Als Aufnahmematerial wurden teils Filme (Super Lumichrome), teils hochempfindliche Spezialplatten („Lumière Super SE" und „Super Guil") verwendet. Die Expositionszeit betrug bei den Aufnahmen für die Schwingungsanalyse 6 Stunden, während die günstigsten Intensitätsverhältnisse in der 0,0-Bande bei einer Expositionszeit von 10 Minuten erhalten wurden.

Ausmessung.

Eine Blendeneinrichtung vor der Kasette ermöglichte es, in das breite, zu untersuchende Spektrum dasjenige des Eisenbogens als schmalen Streifen in beliebiger Höhe hinein zu photographieren. Da man in der Gitternormalen arbeitet, ist das Spektrum, wenigstens in unmittelbarer Umgebung derselben, ein normales. So zeigen die aus den Eisennormalen errechneten örtlichen Dispersionswerte auf der ganzen Länge des ausgemessenen Filmstückes von 20 cm keinen systematischen Gang. Ihr Mittel beträgt $1{,}3262 \pm 0{,}0005$ Å.E./mm. Im allgemeinen konnten Linien mit einem Abstand von 0,05 Å.E., in besonders günstigen Fällen sogar solche mit einem Abstand von bloss 0,035 Å.E. voneinander unterschieden werden. Die Wellenlängen sind mit Hilfe der Kayserschen Tabelle auf Vakuumwellenzahlen (cm^{-1}) umgerechnet.

Bei den Kantenmessungen beträgt der mittlere Fehler ca. 0,3 cm^{-1}, bei den Rotationslinienmessungen ca. 0,06 cm^{-1} (relativer Fehler der einzelnen Linien gegeneinander). Die Ausmessung erfolgte mit einem Töpfer'schen Messmikroskop.

---

[1]) A. Hagenbach: Verh. der Naturf. Gesellsch. Basel, Bd. 38, 29, 1927.

Weitere Versuche.

Da eine noch grössere Auflösung für die Zwecke der Analyse wünschenswert gewesen wäre, wurden auch Versuche in der 3. und 4. Ordnung des grossen Gitters gemacht. Trotzdem die Lichtstärke des Entladungsrohres sich als genügend erwies, waren keine brauchbaren Aufnahmen zu erhalten, da sich die Fehler des WOOD'schen Gitters in den höheren Ordnungen zu stark bemerkbar machten.

In derselben Hoffnung, das empirische Material zu erweitern, wurde ferner versucht, das BBr-Spektrum in Absorption aufzunehmen nach dem Verfahren, das MIESCHER[1]) in diesem und in andern Dämpfen mit Erfolg benutzt hat. Es gelang jedoch, weder nach der Methode des Abschaltens noch mittels Strömungsanordnungen, die den von CORDES[2]) an Schwefel ausgeführten Versuchen nachgebildet waren, das Absorptionsspektrum in kontrollierbarer Weise aufrechtzuerhalten, wie es für Aufnahmen grosser Dispersion über längere Zeiten notwendig gewesen wäre. Offenbar beeinflussen neben den Temperatur- und Druckverhältnissen möglicherweise auch Fremdstoffe die Lebensdauer der BBr-Radikale.

§ 3. Schwingungsstruktur.

Die viel grössere Dispersion der Aufnahmen am 6 m-Gitter erlaubte die bereits von MIESCHER auf Grund von Prismenspektrogrammen vorgenommene Vibrationsanalyse erheblich zu erweitern. Vor allem konnte die von MIESCHER wohl beobachtete, aber nicht ausgemessene Bromisotopieaufspaltung (maximal 2,9 cm^{-1}) an einer Reihe von Kanten vermessen werden (Intensitätsverhältnis zwischen BBr^{79} und $BBr^{81} \sim 1:1$).

Die beobachteten und vermessenen Bandenkanten sind in der *Tabelle 1* zusammengestellt. Die dortigen Bezeichnungen, wie auch alle weiteren in dieser Arbeit vorkommenden sind die von WEIZEL[3]) vorgeschlagenen.

Über die Bezeichnung der Q-Kanten sei an folgendes erinnert: MIESCHER und WEHRLI[4]) nennen in ihren Arbeiten diejenige Kante, die im Q-Zweig bei hohen J-Quantenzahlen auftritt, die Q'-Kante im Gegensatz zu der bei $J = 0$ liegenden Q-Kante.

---

[1]) E. MIESCHER: Arb. IV.

[2]) H. CORDES: Zs. f. Phys. **105**, 251 (1937).

[3]) W. WEIZEL: Bandenspektren, Handbuch d. Exp. Phys. (Wien-Harms), S. 186.

[4]) E. MIESCHER und M. WEHRLI: Arb. I und II.

Die Wellenzahlen der Q-Kanten der Moleküle $B^{11}Br^{79}$ genügen folgender Kantenformel:

$$\nu = 33935{,}3 + 637{,}63(v' + \tfrac{1}{2}) - 17{,}58(v' + \tfrac{1}{2})^2 + 1{,}10(v' + \tfrac{1}{2})^3 - 0{,}250(v' + \tfrac{1}{2})^4 - [684{,}31(v'' + \tfrac{1}{2}) - 3{,}52(v'' + \tfrac{1}{2})^2]. \quad (1)$$

$$\nu_{el} = 33935{,}3 \text{ cm}^{-1} \qquad \omega_e' = 637{,}63 \text{ cm}^{-1} \qquad \omega_e'' = 684{,}31 \text{ cm}^{-1}$$
$$x_e'\omega_e' = 17{,}58 \text{ cm}^{-1} \qquad x_e''\omega_e'' = 3{,}52 \text{ cm}^{-1}$$
$$y_e'\omega_e' = 1{,}10 \text{ cm}^{-1}$$
$$z_e'\omega_e' = -0{,}250 \text{ cm}^{-1}$$

Diese Kantenformel ist, da es sich um die bei $J = 0$ auftretenden Q-Kanten handelt, praktisch identisch mit der Nullinienformel, sofern wir, was im folgenden stets der Fall sein soll, unter $F(J)$ die Rotationsenergie gemessen vom Rotationsniveau $J = 0$ aus verstehen[1]).

Die Abweichungen der gemessenen von den mittels der Kantenformel berechneten Kanten liegen durchwegs innerhalb der Fehlergrenze von 0,3 cm^{-1}.

Für die Aufstellung der Kantenformel fehlen sowohl bei den Molekülen $B^{11}Br^{79}$ als auch bei den $B^{11}Br^{81}$ einige für die Berechnung (Differenzenschema) notwendige Kanten, da sie jeweils durch die entsprechenden Kanten resp. Zweige des isotopen Moleküls verdeckt sind. Es musste deshalb zuerst eine angenäherte Kantenformel für Moleküle $B^{11}Br$ berechnet werden, wobei Kanten sowohl von $B^{11}Br^{79}$ als auch von $B^{11}Br^{81}$ benutzt wurden, also eine Kantenformel für ein fiktives Molekül $B^{11}Br^{80}$, wo Br^{80} als Mittel zwischen Br^{79} und Br^{81} zu gelten hat.

Mit dieser Formel konnte die Isotopieaufspaltung sowohl zwischen B^{10} und B^{11} als auch zwischen Br^{79} und Br^{81} berechnet werden, die bereits Übereinstimmung innerhalb der Messgenauigkeit ergab. Damit war es dann möglich, rückwärts die fehlenden Q-Kanten aus den vorhandenen des isotopen Moleküls und daraus schliesslich die Kantenformel, z. B. für $B^{11}Br^{79}$, zu berechnen. Diejenige des isotopen Moleküls, z. B. von $B^{10}Br^{79}$, erhält man durch Multiplikation der Grössen ω_e, $x_e\omega_e$, $y_e\omega_e$, $\cdots$ mit ϱ, ϱ^2, ϱ^3 etc.

---

[1]) G. Herzberg: Molekülspektren und Molekülstruktur (Dresden u. Leipzig, 1939) p. 128 und W. Weizel loc. cit. p. 186. Das Korrekturglied $B_v'' A''^2 - B_v' A'^2 = -B_v'$ ($A' = 1$, $A'' = 0$) kann auch bei verschiedenen v' als annähernd konstant angesehen und darum zu ν_{el} geschlagen werden.

Tabelle 1. Bandenkanten.

λ = Wellenlänge in Å.E.
ν = Wellenzahl in cm^{-1}
a = Abschattierung (r = rot, v = violett, l = linienhaft)
Z = Zweig
B = Borisotop B^{10} oder B^{11}
Br = Bromisotop Br^{79} resp. Br^{81}
v', v'' = Quantenzahlen des angeregten, bzw. des Grundzustandes.

λ	ν	Einordnung				λ	ν	Einordnung			
		a	Z	B Br	$v'v''$			a	Z	B Br	$v'v''$
3101,95	32228,4	r	Q	10/79	3,5	3011,02	33201,7	v	Q	10/79	0,1
3101,72	32230,9	r	Q	10/81	3,5	3010,17	33211,1	v	P	11/79	0,1
3094,70	32303,9	r	Q	11/79	3,5	3010,06	33212,3	v	P	11/81	0,1
3094,42	32306.9	r	Q	11/81	3,5	3008,34	33231,3	v	Q	11/79	0,1
3091,84	32333,9	r	R	11/79	3,5	2989,59	33439,6	r	Q	11/81	4,4
3090,98	32342,9	r	R	11/81	3,5	2988,70	33449,6	r	R	11/79	4,4
3090,04	32352,7	v	Q	10/79	2,4	2976,46	33587,2	r	Q	10/79	3,3
3089,79	32355,3	v	Q	10/81	2,4	2974,98	33603,9	r	R	10/81	3,3
3089,45	32358,9	r	Q'	10/79	2,4	2974,43	33610,0	r	Q	11/81	3,3
3089,22	32361,3	r	Q'	10/81	2,4	2972,93	33627,0	r	R	11/81	3,3
3083,23	32418,9	v	Q	11/79	2,4	2964,21	33726,0	r	Q	10/79	2,2
3083,49	32421,4	v	Q	11/81	2,4	2963,11	33738,5	r	Q	11/81	2,2
3082,94	32427,2	r	Q'	11/79	2,4	2961,15	33760,8	r	R	10/?	2,2
3082,71	32429,6	r	Q'	11/81	2,4	2959,99	33774,0	r	R	11/?	2,2
3077,89	32480,4	v	R	11/79	2,4	2955,05	33830,5	v	Q	10/79	1,1
3077,67	32482,7	v	R	11/81	2,4	2954,68	33834,8	r	Q'	10/79	1,1
3075,79	32502,6	v	Q	11/79	1,3	2954,56	33836,2	v	Q	11/79	1,1
3075,61	32504,4	v	Q	11/81	1,3	2954,09	33841,5	r	Q'	11/79	1,1
3071,72	32545,6	v	P	11/79	0,2	2951,03	33876,6		P	11/..	0,0
3070,52	32547,7	v	P	11/81	0,2	2948,37	33907,2	v	Q	10/..	0,0
3070,43	32559,3	v	Q	11/79	0,2	2948,25	33908,5	v	Q	11/..	0,0
3070,23	32561,4	v	Q	11/81	0,2	2944,37	33953,2	r	Q'	11/..	0,0
3026,18	33035,3	l	Q	10/79	2,3	2935,83	34052,0	r	R	11/..	0,0
3026,05	33036,8	l	Q	10/81	2,3	2935,72	34053,3	r	R	10/..	0,0
3022,54	33075,2	l	Q	11/79	2,3	2905,50	34407,5	r	Q	11/81	2,1
3022,39	33076,8	l	Q	11/81	2,3	2896,65	34512,6	r	Q	11/81	1,0
3014,27	33165,8	v	Q	11/79	1,2	2896,59	34513,3	r	Q	11/79	1,0
3014,14	33167,3	v	Q	11/81	1,2	2894,70	34535,8	r	Q	10/79	1,0
3013,05	33179,2	v	P	10/79	0,1	2860,14	34953,0	r	R	11/79	3,1
3012,95	33180,4	v	P	10/81	0,1						

Isotopieeffekt der Schwingung.

Für die Isotopieaufspaltung wird die folgende Formel[1]) verwendet (nur angenähert gültige Formeln sind in unserem Falle wegen des ungewöhnlich grossen ϱ und der starken Anharmonizität zu ungenau).

$$\begin{aligned}\Delta\nu = \nu - \nu^i = \quad & (1-\varrho)[\omega_e'(v'+\tfrac{1}{2}) - \omega_e''(v''+\tfrac{1}{2})] \\ & -(1-\varrho^2)[x_e'\,\omega_e'(v'+\tfrac{1}{2})^2 - x_e''\,\omega_e''(v''+\tfrac{1}{2})^2] \\ & -(1-\varrho^3)[y_e'\,\omega_e'(v'+\tfrac{1}{2})^3 - y_e''\,\omega_e''(v''+\tfrac{1}{2})^3] \\ & - \cdots\end{aligned} \qquad (2)$$

wo

$$\varrho = \sqrt{\frac{\mu}{\mu^i}} = \sqrt{\frac{A_1 \cdot A_2}{A_1 + A_2} \cdot \frac{A_1^i + A_2}{A_1^i \cdot A_2}}. \qquad (3)$$

Für die *Borisotopie* ($B^{10}Br^{79}/B^{11}Br^{79}$) erhalten wir für ϱ unter Benützung der Aston'schen Werte[2]) für Bor und Brom

$$\left.\begin{aligned} A_1 &= 11{,}011 \quad (B^{11}) \\ A_1^i &= 10{,}014 \quad (B^{10}) \\ A_2 &= 78{,}929 \quad (Br^{79}) \end{aligned}\right\} \quad \underline{\varrho = 1{,}0428}$$

während für die *Bromisotopie* folgende Zahlen benützt werden:

$$\left.\begin{aligned} A_1 &= 78{,}929 \quad (Br^{79}) \\ A_1^i &= 80{,}926 \quad (Br^{81}) \\ A_2 &= 11{,}011 \quad (B^{11}) \end{aligned}\right\} \quad \underline{\varrho = 1{,}0015}$$

Die so berechneten Isotopieaufspaltungen werden in *Tabelle 2* mit den entsprechenden, beobachteten Werten verglichen. Die Übereinstimmung ist in allen Fällen eine recht gute (grösste vorkommende Abweichung des beobachteten vom berechneten Wert $= 0{,}6\ cm^{-1}$).

Tabelle 2. Schwingungsisotopieaufspaltungen.

v', v'' = Schwingungsquantenzahlen im angeregten, bzw. im Grundzustand.

v', v''	Borisotopieaufspaltung		Bromisotopieaufspaltung	
	berechnet	beobachtet	berechnet	beobachtet
0,0	$-1{,}3\ cm^{-1}$	$-1{,}3\ cm^{-1}$		
0,1	−30,0 „	−29,6 „		
0,2	−58,0 „		$-2{,}1\ cm^{-1}$	$-2{,}1\ cm^{-1}$
1,0	+23,2 „	+22,6 „		
1,1	− 5,5 „	− 5,6 „		
1,2	−33,5 „	−33,1 „	−1,3 „	−1,5 „
1,3	−61,0 „		−2,2 „	−1,9 „
2,2	−12,2 „	−12,5 „		
2,3	−39,6 „	−39,9 „	−1,4 „	−1,6 „
2,4	−66,4 „	−66.2 „	−2,5 „	−2,5 „
3,3	−22,6 „	22,8 „		
3,5	−75,6 „	−75,5 „	−2,6 „	−2,9 „

[1]) G. Herzberg: loc. cit. S. 106.

[2]) F. W. Aston: Mass-Spectra and Isotopes, London 1933.

§ 4. Rotationsstruktur.

Auf Grund seiner Prismenspektrogramme hat schon MIESCHER das Spektrum des BBr, das (abgesehen von der Isotopieaufspaltung) aus einfachen P-, Q- und R-Zweigen besteht, einem $^1\Pi \rightarrow {}^1\Sigma$ Übergang zugeordnet. Das Vorhandensein von 4 isotopen Molekülen ($B^{10}Br^{79}$, $B^{10}Br^{81}$, $B^{11}Br^{79}$ und $B^{11}Br^{81}$) kompliziert die Rotationsstruktur recht erheblich, da damit jede Bande in 4 Banden entsprechend den 4 isotopen Molekülen aufspaltet, wobei das Intensitätsverhältnis von $B^{10}Br : B^{11}Br = 1 : 4$ und dasjenige von $BBr^{79} : BBr^{81} = 1 : 1$ ist.

Ausserdem zeigt das Spektrum eine weitere Besonderheit, nämlich infolge der Wirkung der Zentrifugalkräfte (Einfluss des Gliedes mit $J^2(J+1)^2$ in Formel (4)) ein Umklappen der Abschattierungsrichtung bei hohen Quantenzahlen und damit das Auftreten von neuen zusätzlichen Kanten in den einzelnen Zweigen (z. B. Q'-Kanten).

Diese Erscheinung wird bedingt durch die angenäherte Gleichheit der Kernabstände und damit der Trägheitsmomente in den beiden Zuständen $^1\Pi$ und $^1\Sigma$ ($B' \sim B''$).

Die bei einem mittelschweren Molekül, wie es das BBr darstellt, an sich schon ziemlich enge Rotationsstruktur wird durch die eben genannten Umstände noch unübersichtlicher, so dass selbst bei der grossen Dispersion von 1,3266 Å.E./mm eine vollständige Auflösung der Banden in einzelne Linien nicht zu erreichen ist. Einzig die 0,0-Bande und ein Teil der 1,1-Bande konnten soweit ausgemessen werden, dass eingehendere Aussagen über die Rotationskonstanten des zweiatomigen Moleküls möglich sind. Hier ist die Bromisotopieaufspaltung nicht messbar und diejenige des Bors stört infolge des erheblichen Intensitätsunterschiedes nicht stark.

Fig. 2 gibt das ausgemessene Stück des BBr-Spektrums in 10facher Vergrösserung wieder, sowie die dazugehörenden FORTRAT-Diagramme, *Tabelle 3* die Wellenzahlen der Rotationslinien.

Die Wellenzahlen der Linien der 3 Zweige einer Bande genügen bekanntlich der Formel[1]):

$$\nu_J - \nu_0 = F(J') - F(J'') = B_v' J'(J'+1) + D_v' J'^2 (J'+1)^2 + \cdots - [B_v'' J''(J''+1) + D_v'' J''^2 (J''+1)^2 + \cdots]. \quad (4)$$

[1]) G. HERZBERG: S. 129.

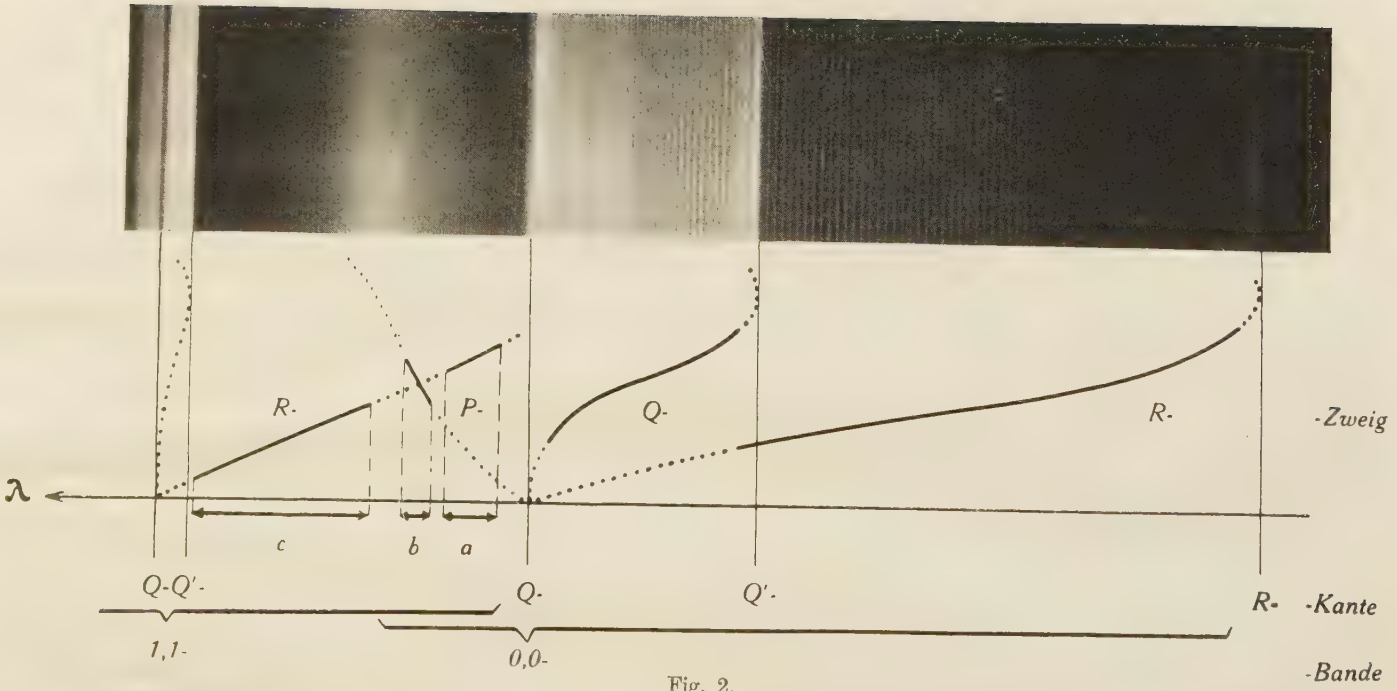

Fig. 2.

Spektrogramm der 1,1- und 0,0-Bande mit FORTRAT-Diagramm (ausgezogenes Kurvenstück = gemessene Linien). Betreffend Liniengruppen *a*, *b* und *c* siehe Text: Zuordnung zu den einzelnen Zweigen.

Tabelle 3. Gemessene Rotationslinien: J = J''

0,0-Bande			0,0-Bande (Fortsetzg.)			0,0-Bande	
J	$R(J)$	$Q(J)$	J	$R(J)$	$Q(J)$	J	R (Forts.)
26		33914,07	55	33985,38	34030,71	84	34030,55
27		14,54	56	86,95	31,39	85	31,84
28	33943,66	14,93	57	88,56	32,10	86	33,09
29	44,99	15,44	58	90,24	32,70	87	34,43
30	46,42	15,93	59	91,92	33,53	88	35,69
31	47,84	16,42	60	93,57	34,22	89	36,86
32	49,34	16,84	61	95,19	34,89	90	38,07
33	50,79	17,31	62	96,85	35,68	91	39,27
34	52,32	17,81	63	98,51	36,31	92	40,36
35	53,84	18,33	64	34000,12	37,05	93	41,44
36	55,33	18,87	65	01,75	37,72	94	42,52
37	56,85	19,48	66	03,33	38,45	95	43,51
38	58,38	20,00	67	04,91	39,15	96	44,48
39	59,85	20,60	68	06,50	39,81	97	45,34
40	61,48	21,13	69	08,16	40,53	98	46,14
41	62,95	21,76	70	09,73	41,19	99	46,95
42	64,52	22,41	71	11,32	41,70	100	47,71
43	66,06	22,99	72	12,89	42,42	101	48,47
44	67,72	23,57	73	14,43	43,09	102	49,18
45	69,28	24,18	74	15,85	43,66	103	49,86
46	70,98	24,84	75	17,43	44,38	104	50,52
47	72,49	25,41	76	18,90	44,99		
48	74,10	26,07	77	20,43	45,61		
49	75,70	26,69	78	21,96	46,28		
50	77,31	27,40	79	23,45	46,78		
51	78,92	28,02	80	24,94	47,30		
52	80,55	28,70	81	26,39	47,84		
53	82,21	29,37	82	27,79	48,40		
54	83,82	30,02	83	29,25	48,84		

0,0-Bande		0,0-Bande		0,0-Bande		0,0-Bande	
J	$P(J)$	J	$P(J)$	J	$P(J)$	J	$P(J)$
14	33896,41	20	92,14	26	88,47	32	85,29
15	95,65	21	91,41	27	87,89	33	84,76
16	94,91	22	90,83	28	87,37	34	84,34
17	94,23	23	90,22	29	86,78	35	83,89
18	93,62	24	89,60	30	86,33		
19	92,83	25	89,03	31	85,83		

Tabelle 3. Fortsetzung.

1,1-Bande		1,1-Bande		1,1-Bande		1,1-Bande	
J	$R(J)$	J	$R(J)$	J	$R(J)$	J	$R(J)$
7	33843,92	21	58,83	35	74,07	?	99,25
8	44,93	22	59,89	36	75,07	?	99,50
9	46,13	23	60,97	37	76,16	?	33900,23
10	47,17	24	62,05	38	77,30	?	01,06
11	48,18	25	63,15	39	78,30	?	01,83
12	49,26	26	64,31	40	79,57	?	02,54
13	50,36	27	65,38	41	80,74	?	03,23
14	51,40	28	66,46	42	81,76	?	03,93
15	52,40	29	67,57	43	82,82	?	04,71
16	53,50	30	68,62	—	—	?	05,34
17	54,53	31	69,74	?	97,41	?	05,98
18	55,56	32	70,86	?	98,00	?	06,56
19	56,67	33	71,85	?	98,47		
20	57,75	34	72,95	?	98,82		

Mit den Auswahlregeln des symmetrischen Kreisels $\Delta J = J' - J'' = 0, \pm 1$ erhält man daraus die 3 Zweigformeln:

$$P\text{-Zweig: } P(J'') = \nu_J - \nu_0 = -(B_v' + B_v'')J + (B_v' - B_v'')J^2 - 2(D_v' + D_v'')J^3 + (D_v' - D_v'')J^4 + \cdots\cdots \quad (5)$$

$$Q\text{-Zweig: } Q(J'') = \nu_J - \nu_0 = (B_v' - B_v'')J(J+1) + (D_v' - D_v'')J^2(J+1)^2 \cdots\cdots \quad (6)$$

$$R\text{-Zweig: } R(J'') = \nu_J - \nu_0 = 2B_v' + (3B_v' - B_v'')J + (B_v' - B_v'')J^2 + 2(D_v' + D_v'')J^3 + (D_v' - D_v'')J^4 \cdots \quad (7)$$

Für gewisse Zwecke erweist es sich als vorteilhaft, $R(J)$ nach J' zu entwickeln:

$$R(J') = \nu_J - \nu_0 = (B_v' - B_v'')J + (B_v' - B_v'')J^2 + 2(D_v' + D_v'')J^3 \cdots\cdots \quad (8)$$

Aus der Fig. 2 erkennt man, dass der ganze Q-Zweig der 0,0-Bande überlagert ist vom Anfang des R-Zweiges. Infolge der grösseren Intensität der Q-Linien gegenüber den im selben Gebiet liegenden R-Linien lassen sich die Q-Linien, wenigstens von $J_Q \sim 30$ an bis zu $J_Q \sim 70$, verhältnismässig gut ausmessen; kritisch wird ihre Ausmessung, abgesehen vom Gebiet $J \leq 30$, erst bei höheren Quantenzahlen ($J \sim 70$) in der Nähe der Q'-Kante, wo die Intensität der R-Linien ($J_R \sim 30-40$) beträchtlich ansteigt.

Die Liniengruppe a in Fig. 2 scheint auf den ersten Blick als Anfang des P-Zweiges der 0,0-Bande betrachtet werden zu können, doch ergibt sich aus den nachfolgend genannten Gründen

eine andere Einordnung: Die Linien a ergeben im FORTRAT-Diagramm aufgetragen angenähert eine Gerade. Werden sie als $P(0,0)$-Linien angesehen und numeriert, so kann z. B. graphisch aus dem Verlauf dieser Geraden der Koeffizient $B_0' + B_0''$ in Formel (5) für den P-Zweig bestimmt werden. Man erhält $B_0' + B_0'' \leq 0{,}90$.

Nun lässt sich aber die Liniengruppe c eindeutig als Linien des R-Zweiges der 1,1-Bande identifizieren und da auch dieser Zweig, wenigstens bei niedern J, nahezu geradlinig verläuft, kann auch hier durch Extrapolation der Koeffizient $B_1' + B_1''$ der Formel (8) für den R-Zweig der 1,1-Bande errechnet werden. Er wird zu $B_1' + B_1'' = 1{,}00 \pm 0{,}02$. Es wäre also $B_1' + B_1'' > B_0' + B_0''$, was der Erfahrung widerspricht: Die B_v-Werte nehmen gemäss der Formel $B_v = B_e - \alpha(v + \frac{1}{2})$ mit grösser werdendem v ab.

Aus diesen Gründen müssen wir die Liniengruppe a als Teil des R-Zweiges der 1,1-Bande ansehen, d. h. es sind R-Linien der 1,1-Bande mit höhern J-Quantenzahlen ($J \sim 70$), während die Linien der Gruppe b wiederum eindeutig aus dem Verlauf der entsprechenden FORTRAT-Kurve als Linien des P-Zweiges der 0,0-Bande erscheinen.

Numerierung der einzelnen Zweige der 0,0-Bande: In unserer Bande ist ν_0 angenähert durch die Kante des Q-Zweiges gegeben (Q-Kante). Zur Bestimmung der exakten Quantenzahlnumerierung der 3 Zweige sind nun z. B. folgende Verfahren bekannt:

1. Extrapolation aus dem aufgelösten Teil des Zweiges in das unaufgelöste Gebiet bis zur Nullinie resp. Nullücke (die Linien $Q(0)$, $P(0)$ und $P(1)$ fallen wegen $J \geqslant \Lambda'$ aus). Dieses Verfahren ermöglicht in unserem Falle wegen der relativ grossen Zahl der nicht aufgelösten Linien keine einwandfreie Bestimmung der wahren Numerierung (Schranken ± 5).

2. Man bestimmt durch systematisches Probieren eine relative Numerierung der einzelnen Zweige innerhalb einer Bande zueinander mit Hilfe der Kombinationsdifferenzen. Dies ist dann erreicht, wenn bei zwei Banden mit gleichem Schwingungszustand die Kombinationsdifferenzen $\Delta_2 F'$ resp. $\Delta_2 F''$ in beiden Banden für alle J-Werte exakt übereinstimmen. Aus der relativen Numerierung lässt sich aber ohne weiteres die absolute finden.

Eine relative Numerierung der Zweige innerhalb einer einzigen Bande liesse sich auch auf Grund der Kombinationsbeziehungen

$$\begin{aligned} \Delta_1 F' &= R(J) - Q(J) \quad = Q(J+1) - P(J+1) \\ \Delta_1 F'' &= R(J) - Q(J+1) = Q(J) - P(J+1) \end{aligned} \tag{9}$$

finden, sofern diese exakt gelten, d. h. sofern kein Kombinations-

defekt infolge von Λ-Aufspaltung hinzukommt. Es gibt jedoch Fälle, besonders Spektren schwerer Moleküle mit enger Rotationsstruktur, in denen mehrere verschiedene Numerierungen in den einzelnen Zweigen gefunden werden können, für welche obige Beziehungen gelten[1]). Dies zeigt sich in unserm Falle besonders ausgeprägt, da hier der P-Zweig der 0,0-Bande nur von $J \sim 20$ bis $J = 35$ ausgemessen werden kann, während die niedrigste gemessene R-Linie $R(28)$ ist. Innerhalb des kleinen gemessenen J-Intervalles verlaufen die 3 Zweige aber nahezu linear und es können verschiedene Numerierungen der 3 Zweige unabhängig voneinander gefunden werden, für die die Kombinationsbeziehungen (9) innerhalb der Messgenauigkeit gültig sind.

3. Relative Numerierung innerhalb einer einzigen Bande ist auch dann möglich, wenn Störungen im Verlauf der Rotationsstruktur vorliegen, die ja in P- und R-Zweig bei gleichem J auftreten müssen[1]), oder etwa wenn R- und P-Zweig ein markiertes Abbrechen[2]) zeigen, welches ebenfalls in beiden Zweigen bei gleichem J auftritt (Dissoziation durch Rotation). Da in unserm Spektrum (0,0-Bande) weder Störungen, noch ein Abbrechen der Zweige zu beobachten sind, kommen auch diese Verfahren nicht in Frage. Es müssen somit andere Möglichkeiten zur Bestimmung der richtigen Quantenzahlnumerierung der Zweige gefunden werden:

Q-Zweig: Eine wenigstens auf ± 1 richtige Numerierung lässt sich hier auf folgende Weise erzielen: Die Linien eines Q-Zweiges sind durch die Formel (6) gegeben. Daraus ergibt sich, dass die Werte

$$\frac{\nu_J - \nu_0}{J(J+1)} = (B_v' - B_v'') + (D_v' - D_v'')\,J(J+1) + \cdots \qquad (10)$$

gegen $J(J+1)$ aufgetragen, wenigstens für nicht zu grosse J eine Gerade ergeben müssen. Ist aber die Numerierung um die ganze Zahl p falsch, so wirkt sich dieser Fehler folgendermassen aus: Wir bezeichnen, bei festem J, mit ν_J das ν mit der *richtigen* Quantenzahl J, mit ν^J dagegen das ν mit der willkürlichen, *falschen* Nummer J. Dann hat dieses ν^J die wirkliche Quantenzahl $J + p$ (p pos. oder neg.), ist also das ν_{J+p}. Dafür gilt aber

$$\nu_{J+p} - \nu_0 = (\nu_{J+p} - \nu_J) + (\nu_J - \nu_0) = (\nu_{J+p} - \nu_J) + (B_v' - B_v'')\,J(J+1) + \cdots$$

Bilden wir nun die Werte $\frac{\nu^J - \nu_0}{J(J+1)}$, so erhalten wir dafür

$$\frac{\nu^J - \nu_0}{J(J+1)} = \frac{\nu_{J+p} - \nu_0}{J(J+1)} = \frac{\nu_{J+p} - \nu_J}{J(J+1)} + (B_v' - B'') + (D_v' - D_v'')\,J(J+1) \cdots,$$

[1]) E. Olsson: Diss. Stockholm 1938. S. 42.
[2]) W. Holst: loc. cit. S. 57.

d. h. die Werte $\frac{\nu^J - \nu_0}{J(J+1)}$ nach $J(J+1)$ aufgetragen ergeben keine Gerade mehr, ausgenommen wenn $p = 0$ ist. Die Differenz $\nu_{J+p} - \nu_J$ ist aber in unserem Falle wegen des ungefähr linearen Verlaufs des ausgemessenen Teils des Q-Zweiges nahe konstant in diesem Gebiet. Der Fehler $\frac{\nu_{J+p} - \nu_J}{J(J+1)}$ macht sich somit besonders bei niedrigem J bemerkbar und bewirkt eine Abweichung der Kurve der Werte $\frac{\nu^J - \nu_0}{J(J+1)}$ von der Geraden der Formel (10). Ein gleichbleibender Fehler in ν_0 wirkt sich in analoger Weise aus,

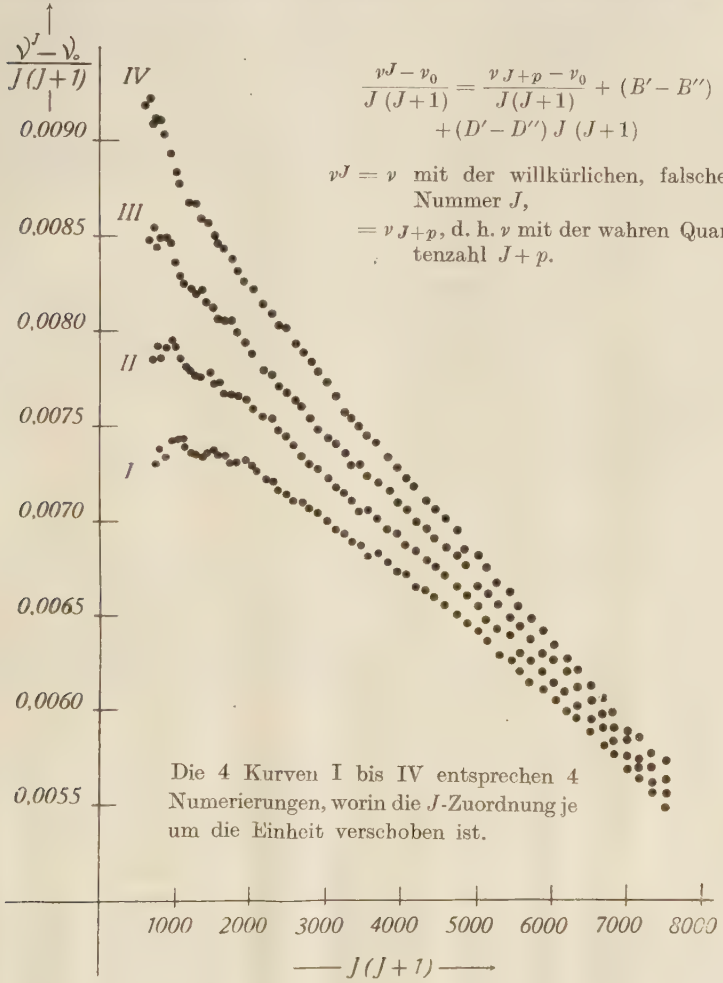

Fig. 3.
Bestimmung der richtigen Quantenzahlnumerierung des Q-Zweiges.

ist jedoch wegen der verhältnismässig genauen Kenntnis dieses ν_0 (auf $\pm 0{,}1\ \mathrm{cm}^{-1}$) von geringerem Einfluss.

In *Fig. 3* sind die Werte $\frac{\nu^J - \nu_0}{J(J+1)}$ gegen $J(J+1)$ aufgetragen für 4 verschiedene Numerierungen des Q-Zweiges, wobei z. B. die Linie $\nu = 33915{,}93$ der Reihe nach die willkürlichen Nummern 28 (Kurve IV), 29 (Kurve III), 30 (Kurve II) und 31 (Kurve I) erhielt. Man erkennt, dass die mit II und III bezeichneten Kurven am ehesten für die richtige Numerierung in Frage kommen, da sie nahezu Gerade darstellen. Welcher von beiden die wahre Numerierung des Q-Zweiges entspricht, kann erst unter Zuhilfenahme des Λ-Verdoppelungseffektes entschieden werden (siehe § 5).

P- und R-Zweig: Da alle bisher bekannten Verfahren zur Bestimmung der richtigen Quantenzahlnumerierung der Linien in P- und R-Zweig versagten, musste auch hier nach einer andern Möglichkeit gesucht werden. Es gelang nun, ein Verfahren zu entwickeln, das eine Art verallgemeinerte Kombinationsdifferenzen benutzt und hier vollständig zum Ziele führt:

Wir bilden die Differenzen $\nu_{R(m)} - \nu_{Q(m)}$, wo sowohl die R- als auch die Q-Linie dieselbe, aber willkürliche Nummer m tragen. Dann sei die wahre Quantenzahl J_R'' der R-Linie gegeben durch $J_R'' = m + r$ und diejenige der Q-Linie durch $J_Q'' = m + s$ (r und s sind ganze Zahlen). Wir erhalten dann für $\nu_{R(m)}$ und $\nu_{Q(m)}$ gemäss den Formeln (7) und (6):

$$\nu_{R(m)} = \nu_0 + 2B' + (3B' - B'')(m + r) + (B' - B'')(m + r)^2 + \cdots$$
$$\nu_{Q(m)} = \nu_0 + (B' - B'')(m + s)(m + s + 1) + \cdots$$

und für die Differenz $\nu_{R(m)} - \nu_{Q(m)}$

$$\Delta\nu = \nu_{R(m)} - \nu_{Q(m)} = 2B' + (3B' - B'')(m + r) + (B' - B'')(m + r)^2 + \cdots - [(B' - B'')(m + s)(m + s + 1) + \cdots].$$

Hierin ist $s = 1$ oder $= 0$, je nachdem wir die Numerierung III oder II des Q-Zweiges anwenden, da, wie sich in § 5 ergeben wird, die Numerierung II die richtige ist.

Die Ausrechnung des obigen Ausdruckes liefert

$$\begin{aligned}\Delta\nu = {} & 2B' + r(3B' - B'') + (B' - B'')(r^2 - s) \\ & + m[(3B' - B'') - (B' - B'')(\cdots) + \cdots] \\ & + m^2(B' - B'' + \cdots).\end{aligned} \tag{11}$$

In diesem Ausdruck setzen wir nun Näherungswerte für B' und B'' ein: In § 4 fanden wir für $B_0' + B_0'' \sim 1{,}0$, während man aus Fig. 3 den Wert $B_0' - B_0'' \sim 0{,}01$ entnimmt (Schnitt der Geraden II mit der Ordinatenaxe).

Damit wird $\Delta\nu$ in erster Näherung zu

$$\Delta\nu = 1{,}0 + r + \cdots + m \cdot (1+\delta) + \cdots, \quad (|\delta| \ll 1). \qquad (12)$$

Die Differenzen $\Delta\nu$ gegen die Laufzahl m aufgetragen ergeben damit angenähert Gerade, die die Ordinatenaxe in den Punkten $1{,}0 + r$ schneiden. Da sich aber in der Entwicklung (11) die Glieder höhern Grades in m doch schon stark bemerkbar machen, wenigstens bei höhern J, erhält man in Wirklichkeit Kurven, die mit $m \to 0$ asymptotisch gegen die Geraden der Formel (12) laufen. Um dieses asymptotische Verhalten der Kurven noch deutlicher sichtbar zu machen und die Kurven in grösserem Ordinatenmasstabe zeichnen zu können, bilden wir noch

$$\Delta\nu - m = 1{,}0 + r + \delta \cdot m + \cdots \qquad (13)$$

und tragen diese Werte gegen m als Abszisse auf (Fig. 4).

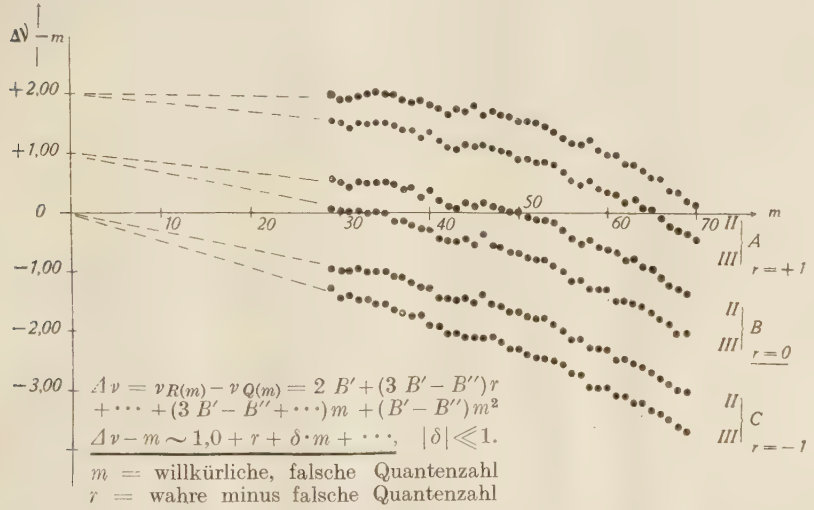

Fig. 4.

Bestimmung der richtigen Quantenzahlnumerierung im R-Zweig. Die Kurvenpaare A, B und C entsprechen drei verschiedenen, je um die Einheit gegeneinander verschobenen Numerierungen des R-Zweiges, während die Kurven II resp. III ihrerseits den beiden in Frage kommenden Numerierungen II resp. III des Q-Zweiges (Fig. 3) entsprechen.

Aus *Fig. 4*, der graphischen Darstellung dieser Methode erkennt man, dass jeweils die beiden Kurven für verschiedenes s, aber gleiches r demselben Wert $1 + r$ auf der Ordinatenaxe zustreben. Das Verfahren führt also auch dann zum Ziele, wenn die Q-Numerierung nicht vollständig genau bekannt ist.

In unserm Falle ergeben die Kurven B $r=0$, d. h. die richtige Quantenzahlnumerierung des R-Zweiges, wo nun also $m = J_R''$ ist.

Analog wird die Numerierung des P-Zweiges gefunden, doch ist infolge der wenigen gemessenen P-Linien, welche gleiches J wie die Q-Linien haben, die Bestimmung etwas erschwert *(Fig. 5)*. Da diese Methode, wie oben gezeigt wurde, zum gleichen Resultat führt, unabhängig davon, ob man von der Numerierung II oder III des Q-Zweiges ausgeht, wurde in Fig. 5 nur noch die Q-Numerierung II verwendet.

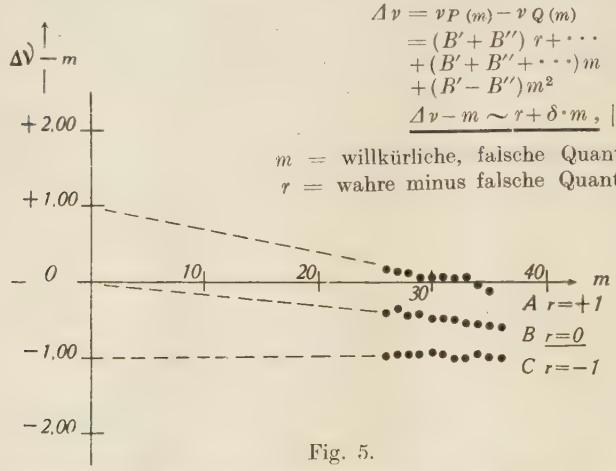

Fig. 5.

Bestimmung der richtigen Quantenzahlnumerierung im P-Zweig. Die Kurven A, B und C entsprechen drei verschiedenen, je um die Einheit gegeneinander verschobenen Numerierungen des P-Zweiges, während für die Q-Linien die Numerierung II verwendet wurde.

Es sei noch darauf hingewiesen, dass die allgemeine Verwendbarkeit der eben geschilderten Methode der verallgemeinerten Kombinationsdifferenzen zur Bestimmung der exakten Quantenzahlnumerierung in P- und R-Zweig zwar wohl an die Voraussetzung der Kenntnis ungefährer Werte für B' und B'' (und damit der Schnittpunkte der Kurven mit der Ordinatenaxe), nicht aber an die Bedingung, dass $B' \sim B''$ sei, geknüpft ist. Ist $B' - B''$, welches man aus Fig. 3 gewinnt, erheblich von 0 verschieden, so subtrahiert man zweckmässig von $\Delta\nu - m$ noch den Betrag $m^2(B' - B'')$, um den Einfluss des quadratischen Gliedes in Formel (11) möglichst herabzumindern, damit die Kurven in Fig. 4 nicht zu stark von der Form der Geraden abweichen. In diesem Falle wäre nämlich die Extrapolation der Kurven für $m \to 0$, resp. die eindeutige Zuordnung der Kurven zu den Schnittpunkten auf der Ordinatenaxe nicht mehr einwandfrei möglich.

§ 5. Λ-Aufspaltung.[1])

Im $^1\Pi$-Zustand tritt bei zunehmender Rotation infolge der Aufhebung der 2-fachen Λ-Entartung eine Verdoppelung der Rotationsterme, die sogenannte Λ-Verdoppelung oder Λ-Aufspaltung auf (l-Entkoppelung). Zufolge gewisser Auswahlregeln äussert sich diese Termverdoppelung jedoch nicht in einer Verdoppelung der Rotationslinien, es treten nur einfache Zweige auf, wobei bei P- und R-Zweig jeweils die eine der beiden ohne diese Auswahlregeln zu erwartenden Linienfolgen, beim Q-Zweig jedoch die andere ausfällt. Dies bewirkt, dass von den wirklich auftretenden einfachen Zweigen P- und R-Zweig einerseits und Q-Zweig andererseits einen etwas verschiedenen obern Zustand Π_c resp. Π_d und damit verschiedene Rotationskonstanten B_v' und D_v' haben ($B_v'^{R,P}$ und $B_v'^{Q}$ usw.). Infolgedessen gelten die früher erwähnten Kombinationsbeziehungen nicht mehr genau, es tritt der sogenannte Kombinationsdefekt ε auf:

$$\begin{aligned} R(J) - Q(J) &= Q(J+1) - P(J+1) + \varepsilon \\ R(J) - Q(J+1) &= Q(J) - P(J+1) + \varepsilon, \end{aligned} \tag{14}$$

wobei ε die Summe der Λ-Aufspaltungen der Rotationsterme mit J und $J+1$ ist:

ε wird somit zu

$$\varepsilon = R(J) - Q(J) - Q(J+1) + P(J+1),$$

oder wenn wir die Formelwerte für $R(J)$ usw. einsetzen:

$$\varepsilon = -2(J+1)^2\left\{(B_v'^{R,P} - B_v'^{Q}) + (D_v'^{R,P} - D_v'^{Q})\left[(J+1)^2+1\right]\right\}. \tag{15}$$

Andererseits ist die Λ-Aufspaltung $\Delta\nu_{dc}$ des einzelnen Rotationstermes nach Kronig und Mulliken[2]) gleich

$$\Delta\nu_{dc}(J) = F_d(J) - F_c(J) = q_0\left[J(J+1) - 2u^2J^2(J+1)^2\right]$$

wo

$$u^2 = \frac{4B_e^2}{\omega_e^2} = -\frac{D_e}{B_e}$$

ist. Für ε als Summe der Aufspaltungen $\Delta\nu_{dc}(J)$ und $\Delta\nu_{dc}(J+1)$ erhalten wir damit

$$\varepsilon = 2(J+1)\ \left\{q_0 - 2u^2 \cdot q_0\left[(J+1)^2+1\right]\right\}. \tag{16}$$

Durch Vergleich der Formeln (15) und (16) für ε ergibt sich

$$q_0 = B_v'^{Q} - B_v'^{R,P},$$

und bei Vernachlässigung des Gliedes mit $(J+1)^2 - 1$ können wir q_0 aus ε durch Division von ε durch $2(J+1)^2$ erhalten. Bei höhern

[1]) Siehe z. B. G. Herzberg: S. 175 und S. 192.

[2]) R. S. Mulliken und A. Christy: Phys. Rev. **38**, 87 (1931).

J ist diese Vernachlässigung unter Umständen nicht mehr gestattet, es können die Λ-Aufspaltungen und damit die ε-Werte sogar ein Maximum durchlaufen und dann wieder abnehmen (siehe BeH![1])).

Für die numerische Berechnung haben Mulliken und Christy[1]) folgende Formeln aufgestellt:

$$\begin{aligned} &\text{a)} \quad q_0 = 2\, B_v^2\, l(l+1)/\nu(\Pi, \Sigma) \\ &\text{resp. b)} \quad q_0 = 4\, B_v^2\, l(l+1)/\nu(\Pi, \Sigma) \end{aligned} \tag{17}$$

je nach der Elektronenkonfiguration des betreffenden Moleküls.

In unserem Falle bekommen wir für das BBr-Molekül bei Anwendung der Formel (17b) (l des Leuchtelektrons $= 1$, $\nu(\Pi, \Sigma) = \nu_{el} = 33935\ \mathrm{cm}^{-1}$)

$$q_0 = \frac{8 \cdot 0{,}5^2}{33935} \sim 6 \cdot 10^{-5}.$$

Damit würde ε bei $J = 33$ zu $0{,}12\ \mathrm{cm}^{-1}$.

Diese errechnete Aufspaltung, die als obere Schranke zu gelten hat — die wirkliche kann aus verschiedenen Gründen erheblich kleiner sein (Gültigkeit der Formel a), Einfluss des Gliedes mit u^2, Nichterfülltsein der Bedingung des Idealfalles vollständiger Entkoppelung) —, gibt uns die Möglichkeit einer Entscheidung in der Frage der wahren Numerierung des Q-Zweiges: Wir bilden die Differenzen

$$\varepsilon = R(J) - Q(J) - [Q(J+1) - P(J+1)]$$

für die beiden in Frage kommenden Numerierungen des Q-Zweiges:

Numerierung II:

J	$R(J) - Q(J)$	$Q(J+1) - P(J+1)$	ε
28	33943,66 − 33914,93 = 28,73	33915,44 − 34086,78 = 28,66	+ 0,07
29	33944,99 − 33915,44 = 29,55	33915,93 − 34086,34 = 29,59	− 0,04
30	33946,42 − 33915,93 = 30,51	33916,42 − 34085,83 = 30,59	− 0,08
31	33947,84 − 33916,42 = 31,42	33916,84 − 34085,29 = 31,55	− 0,13
32	33949,34 − 33916,84 = 32,50	33917,31 − 34084,76 = 32,55	− 0,05
33	33950,79 − 33917,31 = 33,48	33917,81 − 34084,34 = 33,47	+ 0,01
34	33952,32 − 33917,81 = 34,51	33918,33 − 34083,89 = 34,44	+ 0,07

Numerierung III:

J	$R(J) - Q(J)$	$Q(J+1) - P(J+1)$	ε
28	33943,66 − 33915,44 = 28,22	33915,93 − 33986,78 = 29,15	− 0,93
29	33944,99 − 33915,93 = 29,06	33916,42 − 33986,33 = 30,09	− 1,03
30	33946,42 − 33916,42 = 30,00	33916,84 − 33985,83 = 31,01	− 1,01
31	33947,84 − 33916,84 = 31,00	33917,31 − 33985,29 = 32,02	− 1,02
32	33949,34 − 33917,31 = 32,03	33917,81 − 33984,76 = 33,05	− 1,02
33	33950,79 − 33917,81 = 32,98	33918,33 − 33984,34 = 33,99	− 1,01
34	33952,32 − 33918,33 = 33,99	33918,87 − 33983,89 = 34,98	− 0,99

[1]) R. S. Mulliken und A. Christy: loc. cit.

Im Falle II ist keine messbare Aufspaltung feststellbar; die Konstanz der Grössen ε im Falle III liesse sich erklären als Maximum in der Kurve der ε (Einfluss des Gliedes mit u^2). Doch müsste dann auf ein q_0 geschlossen werden, das mehr als das Zehnfache des berechneten q_0 wäre. Umgekehrt lässt sich aus der Formel für ε berechnen, dass für beliebiges q_0 das Maximum der Werte ε in unserem Falle

$$u^2 = \frac{4\,B^2}{\omega^2} = \frac{4 \cdot 0{,}5^2}{637^2} \sim 2{,}5 \cdot 10^{-6}$$

bei sehr viel höherem J (ca. $J = 150$) liegen müsste, als das hier der Fall ist ($J \sim 30$).

Aus diesen Erwägungen heraus lässt sich die Numerierung II des Q-Zweiges als richtig erachten. Die Konstanz der Werte ε im Falle III deutet dann auf die annähernd konstante Verschiebung der Q-Werte hin, wie sie durch die falsche Numerierung entsteht (da in dem betrachteten Gebiete $Q(J+1) - Q(J)$ annähernd konstant und $\sim 0{,}5\ \mathrm{cm}^{-1}$ ist).

§ 6. Molekülkonstanten von $B^{11}Br^{79}$.

a) Die Koeffizienten B_0', B_0'', D_0' und D_0'' werden in bekannter Weise aus den Kombinationsdifferenzen und zwar auf graphischem Wege ermittelt[1]):

Da in P- und R-Zweig nur wenige Linien mit gleichem J gemessen sind, können die Differenzen

$$\Delta_2 F' = R(J) - P(J) = 4\,B_v'(J+\tfrac{1}{2}) + 8\,D_v'(J+\tfrac{1}{2})^3$$

und

$$\Delta_2 F'' = R(J-1) - P(J+1) = 4\,B_v''(J+\tfrac{1}{2}) + 8\,D_v''(J+\tfrac{1}{2})^3$$

höchstens als Kontrolle dienen. Für die Ausrechnung der Grössen B_v und D_v können hier nur die Kombinationsdifferenzen $\Delta_1 F$ Verwendung finden. Hier gilt

$$\left.\begin{aligned} \frac{\Delta_1 F'}{J+1} &= \frac{R(J)-Q(J)}{J+1} = 2\,B_v' + 4\,D_v'(J+1)^2 \\ \frac{\Delta_1 F''}{J+1} &= \frac{R(J)-Q(J+1)}{J+1} = 2\,B_v'' + 4\,D_v''(J+1)^2 \end{aligned}\right\} J = J''. \qquad (18)$$

Diese Werte gegen $(J+1)^2$ als Abszisse aufgetragen, ergeben Gerade, deren Schnittpunkt mit der Ordinatenachse $2\,B_v$ und deren Steigung $4\,D_v$ liefern (Fig. 6).

[1]) Siehe z. B. G. Herzberg: S. 139ff.

Wir erhalten auf diese Weise aus *Fig. 6*

$$B_0' = 0{,}496 \pm 0{,}001 \quad D_0' = -(1{,}28 \pm 0{,}05) \cdot 10^{-6}$$
$$B_0'' = 0{,}488 \pm 0{,}001 \quad D_0'' = -(0{,}98 \pm 0{,}08) \cdot 10^{-6}$$

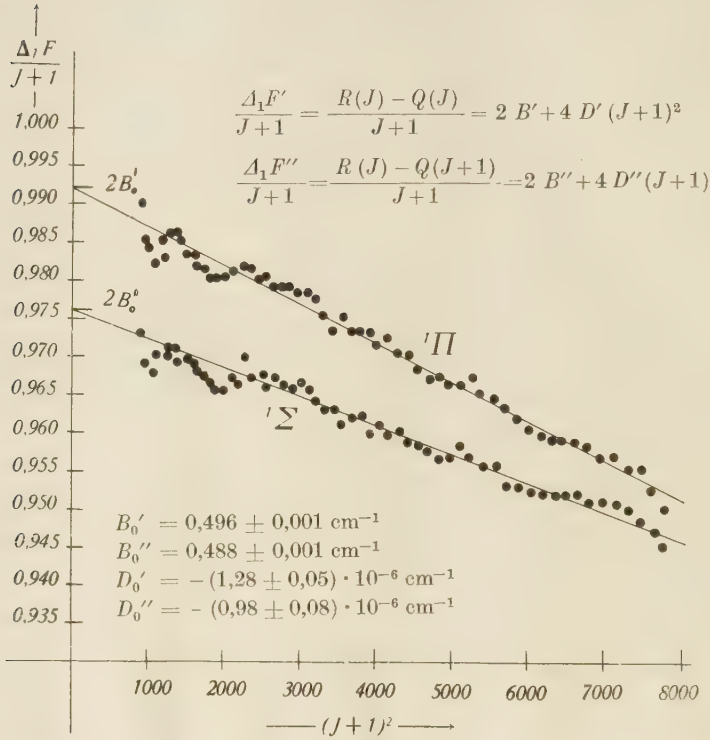

Fig. 6.

Berechnung der Rotationskonstanten B_0', B_0'', D_0', D_0'' mit Hilfe der Kombinationsdifferenzen $\Delta_1 F$.

Die Werte der Differenzen $B_0' - B_0''$ und $D_0' - D_0''$ lassen sich genauer als aus diesen Zahlen aus Fig. 3 ablesen:

$$B_0' - B_0'' \quad 0{,}0082 \pm 0{,}0001 \quad D_0' - D_0'' = -(0{,}33 \pm 0{,}03) \cdot 10^{-6}.$$

Die KRATZER-Formel[1]) $D_e = -\frac{4 B_e^3}{\omega_e^2}$ liefert für D_e' den Wert $1{,}23 \cdot 10^{-6}$ cm^{-1}, der um $\beta'/2$ vermehrt $D_0 = -1{,}30 \cdot 10^{-6}$ ergibt. Für D_0'' erhält man analog $-1{,}00 \cdot 10^{-6}$ cm^{-1}. Die Übereinstimmung der so berechneten mit den beobachteten D-Werten ist nach WEIZEL[2]) wiederum eine Bestätigung für das Fehlen einer merklichen l-Entkoppelung.

[1]) W. JEVONS: Band Spectra of Diatomic Molecules (London 1932).
[2]) W. WEIZEL: S. 133.

b) *Die Werte α und β.*

Über die Wechselwirkungskoeffizienten α und β in den Formeln

$$B_v = B_e - \alpha(v + \tfrac{1}{2}) + \cdots \tag{19}$$

und

$$D_v = D_e + \beta(v + \tfrac{1}{2}) + \cdots \tag{20}$$

lassen sich folgende Aussagen machen: Nach PEKERIS[1]) ist

$$\alpha_e = 2\, x_e \cdot B_e \cdot [3\,(B_e/x_e\,\omega_e)^{\frac{1}{2}} - 3\, B_e/x_e\,\omega_e] - 2\, x_e \cdot B_e \cdot F \tag{21}$$

wo F für eine sehr grosse Anzahl von Molekülen annähernd 1/1,4 ist. Nach PEKERIS ist ferner in den meisten Fällen, jedoch nicht immer die Formel (21) genauer als die KRATZER'sche Beziehung $\alpha = 2\, x_e\, B_e$.

In unserm Falle wird im Grundzustand $F = 1/1{,}41$, also in Übereinstimmung mit dem Wert, der von PEKERIS für viele Moleküle erhalten wurde. Der damit berechnete α-Wert wird

$$\alpha'' = 0{,}0035.$$

Im $^1\Pi$-Zustand wird jedoch $F = 1/2{,}35$ und $\alpha' = 0{,}0120$, während die KRATZER-Formel sogar $\alpha' = 0{,}0276$ liefert. Experimentell, d. h. auf Grund systematischer Versuche, Formeln für den Zweigverlauf der 0,0-Bande und den R-Zweig der 1,1-Bande, sowie Formeln für die Rotationsisotopieaufspaltung, soweit diese beobachtet und ausgemessen werden konnte, zu finden, verlangen, dass α' eher noch kleiner als nach PEKERIS berechnet ist. Der wahrscheinlichste Wert, der sich aus diesen Untersuchungen für α' ergab, beträgt

$$\alpha' = 0{,}0090.$$

Aus Berechnungen der Kantenabstände Q—R in der 3,5- und in der 4,4-Bande geht ferner hervor, dass in der Formeldarstellung für B_v noch ein weiteres Glied mit γ berücksichtigt werden muss:

$$B_v = B_e - \alpha(v + \tfrac{1}{2}) + \gamma(v + \tfrac{1}{2})^2, \qquad \gamma > 0\,,$$

d. h. dass die Werte B_v' im Gegensatz zu den B_v'' nicht linear abnehmen.

Für die Berechnung der Werte β in (20) verwenden wir die bekannte theoretische Formel[2]):

$$\beta = \frac{\alpha^2}{6\,\omega_e} + D_e\left(\frac{8\, x_e\,\omega_e}{\omega_e} - \frac{5\,\alpha}{B_e}\right) \tag{22}$$

[1]) C. L. PEKERIS: Phys. Rev. **45**, 98 (1934).

[2]) W. JEVONS: loc. cit. S. 28.

Während nun β'' infolge seiner Kleinheit gegenüber D'' kaum berücksichtigt werden muss ($\beta'' \sim 0{,}004 \cdot 10^{-6}$), wird β' unverhältnismässig gross, was auf die starke Anharmonizität im $^1\Pi$-Zustand zurückzuführen ist:

$$\beta' = -0{,}14 \cdot 10^{-6}$$

Wir erhalten schliesslich somit die zahlenmässigen Ausdrücke

$$B_v' = 0{,}501 - 0{,}0090\,(v' + \tfrac{1}{2}) + \cdots; \quad D_v' = -(1{,}23 + 0{,}14\,(v' + \tfrac{1}{2})) \cdot 10^{-6}$$

$$B_v'' = 0{,}490 - 0{,}0035\,(v'' + \tfrac{1}{2}); \qquad D_v'' = -1{,}00 \cdot 10^{-6}.$$

c) *Kernabstand r und* Mecke*'s Bindungskonstante k:*

Aus

$$B_e = \frac{h}{8\,\pi^2 c\,\mu \cdot r_e^2} = \frac{27{,}994 \cdot 10^{-40}}{15{,}92 \cdot r_e^2} \tag{23}$$

ergibt sich mit den obigen B-Werten

$$r_e' = 1{,}87 \text{ Å.E.} \qquad \text{und} \qquad r_e'' = 1{,}89 \text{ Å.E.}$$

Aus den gegebenen B-Werten kann ferner die Mecke'sche Bindungskonstante[1])

$$k = \frac{\omega^2}{4\,B} \tag{24}$$

ermittelt werden, welche ein Mass für die Bindungsstärke unabhängig vom speziellen Gleichgewichtsabstand gibt. Sie ist, wie Mecke fand, innerhalb einer Gruppe ähnlicher Moleküle weitgehend konstant. Aus den Zahlen für BBr erhalten wir nach Formel (24)

$$k = 239000 \text{ cm}^{-1}.$$

Miescher[1]) berechnete die Konstante k aus dem B-Wert des AlCl, wie er von Holst[2]) gefunden worden war und erhielt $k = 240000$ cm^{-1} in guter Übereinstimmung mit dem für BBr berechneten Wert.

Miescher hat ferner umgekehrt mit der Annahme eines konstanten k die relativen Kernabstände der Halogenide von B, Al, Ga, In, Tl berechnet, wobei er willkürlich $r_{BCl} = 1$ setzte. Die jetzt (mit $r_{BBr} = 1{,}89$ Å.E.) leicht zu berechnenden Abstände stimmen mit experimentell ermittelten Werten, soweit diese bekannt sind, sehr gut überein, so z. B. mit den aus Elektronenbeugungsver-

[1]) R. Mecke: Handbuch und Jahrbuch d. chem. Phys., Bd. 9, Abschnitt 2 (1934). — E. Miescher: Arb. III, S. 304.

[2]) W. Holst: loc. cit.

suchen an den Monohalogeniden von In und Tl von Brode[1]) und Grether[2]) gewonnenen.

Auch der Vergleich zwischen den ebenfalls aus Elektronenbeugungsversuchen ermittelten Kernabständen Metall-Halogen in den 4-atomigen Molekülen BF_3, BCl_3 und BBr_3[3]) mit den nach Miescher aus k berechneten und den für BF[4]) und BBr experimentell durch Analyse der Rotationsstruktur erhaltenen Abständen in den 2-atomigen Halogeniden zeigt über Erwarten gute Übereinstimmung.

Da die Rechnung mit obigem k-Wert für BCl den Wert $r_{BCl} = 1{,}68$ Å.E. ergibt, während im 4-atomigen Molekül $r_{BCl} = 1{,}72$ Å.E. ermittelt wurde, muss der Wert $r_{BCl} \sim 1{,}0$ Å.E., wie ihn Lochte-Holtgreven und Van der Vleugel[5]) bei der Analyse eines Bandenspektrums fanden, welches sie in Aufnahmen des BH-Spektrums dem BCl als Verunreinigung zuordneten, als zu klein betrachtet werden. Der richtige Wert dürfte ungefähr 1,7 Å.E. sein.

§ 7. Der Rotationsisotopieeffekt.

Da neben den Rotationslinien der Moleküle $B^{11}Br$ auch einige Linien der Moleküle mit B^{10} beobachtet und ausgemessen werden konnten, lag es nahe, darauf die bekannten Formeln für die Rotationsisotopieaufspaltung anzuwenden. Es zeigte sich dabei, dass die angenäherte, in vielen Fällen recht gut gültige Formel

$$\Delta\nu = \nu_J - \nu_J^i = (1 - \varrho^2)(\nu_J - \nu_0)$$

hier viel zu ungenau ist, und dass man deshalb die genaue theoretische Formel[6]) anwenden muss. Dies rührt von der relativen Grösse der Werte α' und ϱ her. Da die Differenz $B' - B''$ (Koeffizient von J^2 in den Zweigformeln) sehr klein ist, und da man die B_v-Werte des isotopen Moleküls $B^{10}Br$ aus denen des $B^{11}Br$ nur auf dem Umweg über die B_e-Werte erhalten kann (B_e geht proportional ϱ^2, α aber proportional ϱ^3) macht sich hier die Ungenauigkeit, mit der diese B_e- und α'-Werte bekannt sind, zu stark bemerkbar, so dass eine Kontrolle der Rotationsisotopieaufspaltung selbst mit der genauen theoretischen Formel nicht möglich ist. Man kann vielmehr umgekehrt aus dieser Aufspaltung gewisse Rückschlüsse auf die Grösse des α'-Wertes ziehen (siehe § 6, α-Werte).

[1]) H. Brode: Annalen d. Phys. **37**, 344 (1940).
[2]) W. Grether: Annalen d. Phys. **26**, 1 (1936).
[3]) C. R. Bayley, Hale und Thompson: Proc. Roy. Soc. A. **161**, 107 (1937).
[4]) Paul und Knauss: loc. cit.
[5]) W. Lochte-Holtgreven und E. S. Van der Vleugel, Zs. f. Physik **70**, 188 (1931).
[6]) z. B. Herzberg: S. 108.

Eine Aufspaltung der Rotationslinien als Folge der Isotopie zwischen BBr^{79} und BBr^{81} konnte in der 0,0-Bande auch bei den höchsten beobachteten Rotationsquantenzahlen ($J \sim 100$) nicht festgestellt werden.

§ 8. Dissoziationsenergie.

Die genauere Kenntnis der Schwingungsquanten der Moleküle BBr veranlasste die nochmalige Berechnung der Dissoziationsenergien $\mathbf{D}'$ und $\mathbf{D}''$. Die Extrapolation aus den Schwingungsquanten nach Birge und Sponer liefert

$$\mathbf{D}' \sim 3520\ \text{cm}^{-1}$$
$$\mathbf{D}'' \sim 33250\ \text{cm}^{-1}$$

Die Berechnung von $\mathbf{D}''$ aus $\mathbf{D}'$ und E_a mittels der Gleichung $\mathbf{D}'' = \mathbf{D}' + \nu_{el} - E_a$, wo E_a die Anregungsenergie der Dissoziationsprodukte bedeutet und angenommen wird, dass der Grundzustand in unangeregte Atome (Metall $^2P_{\frac{1}{2}}$, Halogen $^2P_{1\frac{1}{2}}$), der angeregte Zustand in unangeregtes Metall ($^2P_{\frac{1}{2}}$) und metastabiles Halogen ($^2P_{\frac{1}{2}}$) zerfällt ($E_a = 3700\ \text{cm}^{-1}$) ergibt

$$\mathbf{D}'' = 33760\ \text{cm}^{-1}.$$

Die gute Übereinstimmung zwischen den beiden verschieden berechneten $\mathbf{D}''$-Werten rechtfertigt die obige von Miescher[1]) getroffene Zuordnung, wonach der Grundzustand in unangeregte Atome dissoziiert[2]).

Die vorliegende Arbeit wurde im Physikalischen Institut ausgeführt, welches unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. A. Hagenbach steht. Ihm bin ich für seine wertvollen Ratschläge und sein stets förderndes Interesse, sowie für die gütige Überlassung der Institutshilfsmittel, besonders des 6 m-Gitters, zu grossem Dank verpflichtet. Besondern Dank schulde ich Herrn Privatdozent Dr. E. Miescher, unter dessen tatkräftiger Leitung und mit dessen Hilfe diese Arbeit entstand. Auch Herrn Prof. Dr. M. Wehrli danke ich für seine Ratschläge, sowie für sein Interesse, das er der Arbeit stets entgegenbrachte.

Physikalische Anstalt, Basel.

[1]) E. Miescher: Arb. III.

[2]) Siehe auch L. Gerö und R. Schmid: Zs. f. Phys. **115**, 47 (1940).

Curriculum vitae.

Personalien: Ernst Rosenthaler von Rheinfelden und Basel, Sohn des Adolf und der Emma geb. Zahner, geboren in Uzwil (St. Gallen) am 7. Mai 1913. Beruf des Vaters: Textiltechniker.

Ich besuchte die ehemalige Obere Realschule, Basel, welche 1930 in das Mathematisch-Naturwissenschaftliche Gymnasium umgewandelt wurde und das ich im Frühjahr 1933 mit dem Maturitätszeugnis des Typus C verliess. Seither studierte ich an der Universität Basel Physik, Mathematik, Chemie und Physikalische Chemie. Folgende Herren Professoren und Dozenten waren meine Lehrer: Bernoulli, Bodewig, Buchner, Erlenmeyer, Fichter, Flatt, Gschwind, Häberlin, Hagenbach, Matthies, Mieścher, Ostrowski, Rupe, Spiess, Wehrli, Zickendraht.

Die Dissertation entstand unter der Leitung des Herrn Privatdozent Dr. E. Mieścher.

Ich habe ausser den 3 Teilexamina in Chemie, Mathematik und Physikalischer Chemie das Baselstädtische Mittel- und Oberlehrerdiplom (Physik, Mathematik und Chemie) erworben und bin gegenwärtig als Vikar mit festem Pensum am Mathem.-Naturw. Gymnasium Basel angestellt.